

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-100370

(P2017-100370A)

(43) 公開日 平成29年6月8日(2017.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 23/02 (2006.01)</b>	B 3 2 B 23/02	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 27/10 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/10	4 F 2 1 1
<b>B 3 2 B 29/02 (2006.01)</b>	B 3 2 B 29/02	4 L 0 5 5
<b>D 2 1 H 27/30 (2006.01)</b>	D 2 1 H 27/30	C
<b>D 2 1 H 25/04 (2006.01)</b>	D 2 1 H 25/04	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-235855 (P2015-235855)	(71) 出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番1 〇号
(22) 出願日	平成27年12月2日 (2015.12.2)	(74) 代理人	110002170 特許業務法人翔和国际特許事務所
		(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
		(74) 代理人	100101292 弁理士 松嶋 善之
		(74) 代理人	100107205 弁理士 前田 秀一
		(74) 代理人	100112818 弁理士 岩本 昭久
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 積層体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】柔軟で通気性に優れ、且つ環境に対する負荷が低減されている積層体を提供する。

【解決手段】積層体は、互いに異種のシート状の第1基材と第2基材とが直接接合される積層構造を有し、前記第1基材は、熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布であり、前記第2基材は、セルロース系繊維を主体とする繊維集合体である。積層体の製造方法は、第1基材用原反シートの片面に、処理用ガスを用いてプラズマ装置により大気圧下で生成した大気圧プラズマを接触させる大気圧プラズマ処理を施す大気圧プラズマ処理工程と、前記大気圧プラズマ処理が施された前記第1基材用原反シートの片面に第2基材用原反シートを重ね合わせ、その重ね合わせ体を加熱加圧して両シートを一体化する一体化工程とを有する。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

互いに異種のシート状の第 1 基材と第 2 基材とが直接接合されてなる積層構造を有し、前記第 1 基材は、熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布であり、前記第 2 基材は、セルロース系繊維を主体とする繊維集合体である積層体。

## 【請求項 2】

前記第 1 基材の熱可塑性樹脂は、ポリオレフィン系及びポリエステル系からなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 に記載の積層体。

## 【請求項 3】

前記第 1 基材がフィルムの場合、該第 1 基材における前記第 2 基材との接合面の水に対する接触角が  $60^\circ$  以下である請求項 1 又は 2 に記載の積層体。 10

## 【請求項 4】

前記第 1 基材が不織布の場合、該第 1 基材における前記第 2 基材との接合面の濡れ張力が  $55 \text{ mN/m}$  以上である請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載の積層体。

## 【請求項 5】

前記第 2 基材のセルロース系繊維は、天然セルロース繊維、マーセル化セルロース繊維、溶解セルロース繊維及びセルロース繊維誘導体からなる群から選択される 1 種以上である請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の積層体。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の積層体の製造方法であって、  
第 1 基材用原反シートの片面に、処理用ガスを用いてプラズマ装置により大気圧下で生成した大気圧プラズマを接触させる大気圧プラズマ処理を施す大気圧プラズマ処理工程と、 20

前記大気圧プラズマ処理が施された前記第 1 基材用原反シートの片面に第 2 基材用原反シートを重ね合わせ、その重ね合わせ体を加熱加圧して両シートを一体化する一体化工程とを有する積層体の製造方法。

## 【請求項 7】

前記処理用ガスは、窒素及び酸素からなる群から選択される 1 種以上又は大気である請求項 6 に記載の積層体の製造方法。

## 【請求項 8】

前記第 1 基材用原反シートの片面に前記大気圧プラズマを接触させる前に、該第 1 基材用原反シートを加熱する請求項 6 又は 7 に記載の積層体の製造方法。 30

## 【請求項 9】

前記第 1 基材用原反シートの加熱温度が、該第 1 基材用原反シートに含まれる熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上で且つ該熱可塑性樹脂の融点未満である請求項 8 に記載の積層体の製造方法。

## 【請求項 10】

前記第 1 基材用原反シートの片面に前記大気圧プラズマを 1 回以上接触させ、且つ  
前記第 2 基材用原反シートには前記大気圧プラズマ処理を施さないか、又は前記第 2 基材用原反シートにおける前記第 1 基材用原反シートとの対向面に前記大気圧プラズマを 1 回以上接触させる請求項 6 ~ 9 の何れか一項に記載の積層体の製造方法。 40

## 【請求項 11】

前記一体化工程において、前記重ね合わせ体の加熱温度が  $80^\circ$  以上、前記重ね合わせ体にかかる圧力が  $0.1 \text{ MPa}$  以上  $30 \text{ MPa}$  以下である請求項 6 ~ 10 の何れか一項に記載の積層体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、水に対する親和性が異なる異種材料どうしの積層体に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、包装材料等の種々の用途において、各種材料からなる複数の基材どうしを積層一体化してなる積層体が利用されている。例えば、包装材料用積層体としては、ポリアミド樹脂フィルムとポリエチレン樹脂フィルムとの積層体のような、疎水性樹脂どうしの積層体が多用されている。このような積層体における層間の接合には、ホットメルト型接着剤のような化学系接着剤が用いられる場合が多い。しかし、接着剤の使用は、環境対策や省エネルギー対策の点で問題がある。また、接着剤が塗布された部分は、比較的硬く、さらには通気性が低いため、例えば衛生品の如き、柔軟性や通気性の高さが要求される用途では、接着剤を用いずに、必要とされる接合強度を有する積層体を製造し得る技術が要望されている。

10

## 【0003】

このような要望に対して、熱可塑性樹脂からなる材料どうしの積層体の製造において、プラズマ処理を用いて層間の接合を行うことが提案されている。

例えば特許文献1には、アラミド繊維を湿式抄紙してなるアラミド紙とポリエチレンテレフタレート製樹脂フィルムとを接着剤無しで接合する方法として、アラミド紙の表面に対して低温プラズマ処理を施して該表面の改質を行う方法が記載されている。

また特許文献2には、熱可塑性樹脂フィルムからなる第1基材の両面に、該第1基材用原反シートと異なる種類の熱可塑性樹脂フィルムであってヒートシール性を有する第2基材用原反シートを接合してなる包装材料積層体の製造方法において、両基材用原反シートの接合に大気圧プラズマ処理を用いることが記載されている。

20

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2009-138312号公報

【特許文献2】特開2011-143586号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

使い捨ておむつ等の衛生品においては、例えば、ポリエチレン等の疎水性樹脂製フィルムからなる構成部材（例えば防漏材）と親水性であるセルロース繊維を主体とする構成部材（例えば吸水性ポリマー等の吸収性材料を包む台紙）とからなる積層体の如き、水に対する親和性が異なる異種材料どうしの積層体が用いられている。このような異種材料の積層体には、柔軟性や通気性の確保等の観点から、層間の接合を接着剤無しで行うことが要望されているが、斯かる要望に十分に応え得る技術は未だ提供されていない。

30

## 【0006】

本発明の課題は、柔軟で通気性に優れ、且つ環境に対する負荷が低減されている積層体を提供することに関する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明は、互いに異種のシート状の第1基材と第2基材とが直接接合されてなる積層構造を有し、前記第1基材は、熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布であり、前記第2基材は、セルロース系繊維を主体とする繊維集合体である積層体である。

40

## 【0008】

また本発明は、第1基材用原反シートの片面に、処理用ガスを用いてプラズマ装置により大気圧下で生成した大気圧プラズマを接触させる大気圧プラズマ処理を施す大気圧プラズマ処理工程と、前記大気圧プラズマ処理が施された前記第1基材用原反シートの片面に第2基材用原反シートを重ね合わせ、その重ね合わせ体を加熱加圧して両シートを一体化する一体化工程とを有する積層体の製造方法である。

## 【発明の効果】

## 【0009】

50

本発明によれば、柔軟で通気性に優れ、且つ環境に対する負荷が低減されている積層体が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本発明の積層体の製造方法における大気圧プラズマ処理工程の一実施態様の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の積層体は、互いに異種のシート状の第1基材と第2基材とが直接接合されてなる積層構造を有する。ここでいう「互いに異種」とは、主として、第1基材及び第2基材それぞれの主成分どうし（即ち、熱可塑性樹脂、セルロース系繊維）の比較からも明らかのように、第1基材と第2基材とで基本特性が全く異なることを意味し、特許文件1及び2に記載されているような、同種又は異種の熱可塑性樹脂どうしの接合は含まない。この「基本特性」としては、具体的には例えば「水に対する親和性」が挙げられる。即ち、熱可塑性樹脂を主体とする第1基材は、基本的に疎水性であるのに対し、セルロース系繊維を主体とする第2基材は、基本的に親水性であり、両基材は水に対する親和性が異なり、それ故に互いに異種である。

【0012】

本発明に係る第1基材は、熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布である。ここでいう「熱可塑性樹脂を主体とする」とは、第1基材における熱可塑性樹脂の含有量が50質量%以上である場合を意味する。第1基材における熱可塑性樹脂の含有量は、好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、100質量%でも良い。熱可塑性樹脂としては、衛生品や包装材料をはじめとする各種用途に用いられているものを特に制限なく用いることができ、例えば、ポリエチレン（略してPE）、ポリプロピレン（略してPP）等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（略してPET）、ポリブチレンテレフタレート（略してPBT）、ポリ乳酸系樹脂等のポリエステル系樹脂；ナイロン6等のポリアミド系樹脂；ポリアクリル酸エチル等のポリアクリル系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；セルロース誘導体系樹脂等が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの熱可塑性樹脂の中でも特に、ガラス転移温度が一般に100以下という観点から、ポリオレフィン系樹脂及びポリエステル系樹脂が好ましい。

【0013】

熱可塑性樹脂を主体とするフィルム（即ち第1基材）は、典型的には、樹脂又は樹脂組成物の膜状物であって貫通孔の無い無孔平坦な形状のものであるが、特にこれに限定されず、熱可塑性樹脂フィルムとして種々の用途で使用されているものを特に制限なく用いることができる。具体的には例えば、低密度PEフィルム、二軸延伸PETフィルム等が挙げられる。フィルムの厚みは特に制限されず、積層体の用途等に応じて適宜設定すれば良い。例えば、積層体の用途が使い捨ておむつの防漏材である場合、第1基材としてのフィルムの厚みは、好ましくは0.5 $\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以上、そして、好ましくは50 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以下である。

【0014】

熱可塑性樹脂を主体とする不織布（即ち第1基材）は、典型的には、熱可塑性樹脂繊維からなる不織布である。不織布の種類は特に制限されず、例えば、スパンボンド不織布、スパンレース不織布、メルトブローン不織布、エアスルー不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布等の各種製法による不織布を用いることができ、あるいは2種以上の不織布の積層体、例えば、スパンボンド-メルトブローン-スパンボンド（略してSMS）不織布を用いることもできる。但し、エアスルー不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布については、水洗又は湯洗をし、繊維表面より工程油剤が除去されているものを用いた方が良い。第1基材としての不織布の坪量は特に制限されず、積層体の用途等に応じて適宜設定すれば良い。例えば、積層体の用途が使い捨ておむつの防漏材

10

20

30

40

50

である場合、第1基材としての不織布の坪量は、好ましくは $3\text{ g/m}^2$ 以上、さらに好ましくは $5\text{ g/m}^2$ 以上、そして、好ましくは $70\text{ g/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $25\text{ g/m}^2$ 以下である。

#### 【0015】

熱可塑性樹脂を主体とする不織布（即ち第1基材）の構成繊維としては、1種類の熱可塑性樹脂からなる単一繊維でも良く、融点の異なる2種類以上の熱可塑性樹脂を含む複合繊維でも良い。複合繊維としては、相対的に融点の低い樹脂（即ち低融点樹脂）を鞘部、相対的に融点の高い樹脂（即ち高融点樹脂）を芯部とした芯鞘型；低融点樹脂と高融点樹脂とが所定方向に並列したサイドバイサイド型等が挙げられ、本発明では何れも使用できる。具体的には例えば、PETを芯部、PEを鞘部とする芯鞘型複合繊維が挙げられる。不織布の構成繊維の平均繊維径は、特に制限されないが、通常 $0.1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

10

#### 【0016】

一方、本発明に係る第2基材は、セルロース系繊維を主体とする繊維集合体である。繊維集合体は、セルロース系繊維の如き繊維材料を積織してなる繊維集合体であり、繊維集合体においては通常、各繊維材料が本来有する繊維形状（又は紐状）が実質的に維持されており多数の繊維間空隙を有している。ここでいう「セルロース系繊維を主体とする」とは、第2基材におけるセルロース系繊維の含有量が50質量%以上である場合を意味する。第2基材におけるセルロース系繊維の含有量は、好ましくは65質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上であり、100質量%でも良い。

20

#### 【0017】

セルロース系繊維としては、衛生品をはじめとする各種用途に用いられているものを特に制限なく用いることができ、例えば、天然セルロース繊維、マーセル化セルロース繊維、溶解セルロース繊維及びセルロース繊維誘導体が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。天然セルロース繊維としては、例えば、針葉樹パルプ、広葉樹パルプ等の木材パルプ；コットンリントナー、コットンリント等の綿パルプ；麦わらパルプ、バガスパルプ、麻パルプ等の非木材パルプ；古紙パルプ等が挙げられる。マーセル化セルロース繊維は、周知の通り、濃アルカリ処理によってアルカリ変性（いわゆるマーセル化）されているセルロース繊維である。溶解セルロース繊維としては、例えば、リヨセル（登録商標）、テンセル（登録商標）、ベンベルグ（登録商標）、ピスコスレーヨン、ベンリーゼ（登録商標）等が挙げられる。セルロース繊維誘導体としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、TEMPO触媒酸化セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等が挙げられる。

30

#### 【0018】

本発明に係る第2基材は、典型的には、公知の湿式抄紙法によって製造された紙、又は不織布である。第2基材としての紙又は不織布の坪量は特に制限されず、積層体の用途等に応じて適宜設定すれば良い。例えば、積層体の用途が使い捨ておむつの防漏材である場合、第2基材としての紙又は不織布の坪量は、好ましくは $10\text{ g/m}^2$ 以上、さらに好ましくは $12\text{ g/m}^2$ 以上、そして、好ましくは $50\text{ g/m}^2$ 以下、さらに好ましくは $30\text{ g/m}^2$ 以下である。

40

#### 【0019】

本発明の積層体の主たる特徴の1つとして、互いに異種の第1基材と第2基材とが直接接合されている点が挙げられる。本発明でいう「直接接合」とは、第1基材と第2基材とが、接着成分を介さずに直に重なり合っ互いに接合されている状態を意味する。また、ここでいう「接着成分」には、両基材とは別体の接着剤、及び、両基材に含有されている成分で加熱により接着成分となり得る物質（典型的には第1基材の熱可塑性樹脂）が含まれる。従って、本発明でいう「直接接合」には、i) 第1基材と第2基材とが接着剤を介して互いに接合されている形態、及びii) 両基材の何れか一方又は両方（通常は熱可塑性樹脂を主体とする第1基材）が加熱により熱融着性を帯びることに起因して両基材が互いに接合されている形態（いわゆる熱融着）は含まれない。

50

## 【0020】

このような、第1基材と第2基材との接着成分を介さない「直接接合」は、熱可塑性樹脂を主体とする第1基材用原反シートに対し、前処理として大気圧プラズマ処理を施した後、その大気圧プラズマ処理面に第2基材用原反シートを重ね合わせて加熱加圧することによって実現可能である。即ち、本発明の積層体は、1)第1基材用原反シートの片面に、処理用ガスを用いてプラズマ装置により大気圧下で生成した大気圧プラズマを接触させる大気圧プラズマ処理を施す大気圧プラズマ処理工程と、2)前記大気圧プラズマ処理が施された第1基材用原反シートの片面に第2基材用原反シートを重ね合わせ、その重ね合わせ体を加熱加圧して両シートを一体化する一体化工程とを経て、製造され得る。

## 【0021】

ここでいう「第1基材用原反シート」とは、本発明の積層体を構成する第1基材の主原材料であり、この原反シートに大気圧プラズマ処理前を施すことで第1基材が得られる。また、「第2基材用原反シート」とは、本発明の積層体を構成する第2基材の主原材料である。本発明の積層体の製造方法には、第2基材用原反シートに対して、大気圧プラズマ処理を施す態様と、大気圧プラズマ処理のような改質処理を施さない態様とが含まれるところ、前者の態様では、第2基材用原反シートと第2基材とは実質的に同じであり、後者の態様では、第2基材用原反シートに大気圧プラズマ処理前を施すことで第2基材が得られる。

## 【0022】

尚、熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布である第1基材とセルロース系繊維を主体とする繊維集合体である第2基材との積層体において、両基材が「直接接合」されているか否かは、第1基材における第2基材との接合面について、水に対する接触角又は濡れ張力を測定することで判断が可能である。また、ある「熱可塑性樹脂を主体とするフィルム又は不織布」（即ち第1基材用原反シート）が「セルロース系繊維を主体とする繊維集合体」（即ち、第2基材用原反シート又は第2基材）に「直接接合」し得るものであるか否かは、第1基材用原反シートにおける第2基材用原反シートとの接合予定面について、水に対する接触角又は濡れ張力を測定することで判断が可能である。また前述した通り、「直接接合」は第1基材用原反シートの大気圧プラズマ処理によって実現可能であることから、第1基材又は第1基材用原反シートについて、水に対する接触角又は濡れ張力を測定することで、それが大気圧プラズマ処理されたものであるか否かを判断することが可能である。

## 【0023】

即ち、第1基材がフィルムの場合において、該第1基材即ちフィルムにおける第2基材との接合面の水に対する接触角が $60^\circ$ 以下である場合には、該第1基材即ちフィルムは、接着成分を介さずに第2基材と直に重なって接合し得ると判断でき、あるいは、大気圧プラズマ処理されたものであると判断できる。尚、第1基材即ちフィルムにおける第2基材との接合面の水に対する接触角については、特に下限は設けないが、 $0^\circ$ に近いほど好ましい。水に対する接触角はJIS R 3257:1999に従って測定される。

## 【0024】

また、第1基材が不織布の場合において、該第1基材即ち不織布における第2基材との接合面の濡れ張力が $55\text{ mN/m}$ 以上である場合には、該第1基材即ち不織布は、接着成分を介さずに第2基材と直に重なって接合し得ると判断でき、あるいは、大気圧プラズマ処理されたものであり、本来的に疎水性の熱可塑性繊維を主体とし且つ界面活性剤が付与されていないものであるにもかかわらず、大気圧プラズマ処理により濡れ張力が向上したと判断できる。尚、第1基材即ち不織布における第2基材との接合面の水に対する濡れ張力については、特に上限はなく、 $73\text{ mN/m}$ を超えてもかまわない（但し、水銀の表面張力相当の $427\text{ mN/m}$ までもの濡れ張力を有する必要はない）。不織布の濡れ張力は下記方法で測定される。

## 【0025】

<不織布の濡れ張力の測定方法>

10

20

30

40

50

雰囲気温度 20 の環境領域で、測定対象の不織布を空中に水平に張設し、該不織布の上面に濡れ張力試験液を 15  $\mu$ L 滴下し、試験液の滴下から 20 秒経過後に、該上面における該試験液の状態を目視観察する。その観察において、試験液が不織布の厚み方向に透過又は面方向に拡散した場合は、表面張力のより大きな試験液に変更して同様の操作を行う。そして、試験液が不織布を透過できずにその液滴が不織布の上面に残った場合、又は面方向に拡散せずに該上面に濡れがほとんど認められない場合、斯かる場合の直前の滴下操作に使用した試験液、即ち、不織布を透過又は拡散できた試験液のうち表面張力が最大のものの表面張力を、当該不織布の雰囲気温度 20 における濡れ張力とする。濡れ張力試験液としては、JIS K 6768 : 1999 に従い調製した、エチレングリコールモノエチルエーテル、ホルムアミド、メタノール及び水の混合液を用い、各成分の混合比を適宜変更して表面張力を調整する。尚、このような濡れ張力試験液は例えば和光純薬より、ぬれ張力試験用混合液という商品名で市販されている。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

図 1 には、前記プラズマ処理工程の一実施態様の概略が示されている。本実施態様で用いるプラズマ装置 10 は、電極 12, 12 間で生成した大気圧プラズマ G を、一对の電極 12, 12 間の外に配された処理対象物に向けて吹き出すいわゆるリモート式のプラズマ装置である。プラズマ装置 10 は、処理対象物に対向配置された処理ヘッド 11 を具備し、その処理ヘッド 11 の内部に一对の電極 12, 12 が相対向して配置され、各電極 12 の対向面には図示しない固体誘電体層が形成されている。両電極 12, 12 のうちの一方が電源 13 に接続され、他方が電氣的に接地されており、電源 13 からの電圧供給によって、両電極 12, 12 間の空間が大気圧又はその近傍の放電空間 14 になる。放電空間 14 における処理用ガスの導入口 15 側は、処理用ガス G' の供給源 16 と連通している。斯かる構成のプラズマ装置 10 においては、供給源 16 から放電空間 14 に処理用ガス G' を導入して大気圧プラズマ G (即ちプラズマ化された処理用ガス G') を生成し、その大気圧プラズマ G を処理ヘッド 11 の下端のガス吹き出し口 17 から吹き出し、ガス吹き出し口 17 の下方を搬送中の第 1 基材用原反シート 20 (即ち処理対象物) の一面 (即ち上面) に吹き付けるようになされている。図示の態様における第 1 基材用原反シート 20 は連続帯状をなし、その長手方向を搬送方向 MD に一致させて、搬送コンベア 19 によって処理ヘッド 11 の下方を搬送される。処理用ガス G' としては、窒素及び酸素からなる群から選択される 1 種以上又は大気を用いることができる。

#### 【0027】

図 1 に示す如き態様で大気圧プラズマ処理が施された第 1 基材用原反シート 20 は、その大気圧プラズマ処理面即ち大気圧プラズマが吹き付けられた面 (即ち図 1 の第 1 基材用原反シート 20 においては上面、即ち搬送コンベア 19 側とは反対側の面) が改質され、本来的に化学的には第 2 基材 (又は第 2 基材用原反シート) と接合し得ない状態から接合可能な状態に変化する。即ち第 1 基材用原反シート 20 は、大気圧プラズマ処理によって第 1 基材となる。このような大気圧プラズマ処理による第 1 基材用原反シート 20 の表面改質のメカニズムは定かではないが、例えば第 1 基材用原反シート 20 がポリエチレンフィルムの場合、その表面は水素原子で占められていて本来的に疎水性 (即ち水との接触角が約 90°) であるが、大気圧プラズマ処理によって該表面の水素原子の一部がケトンや水酸基等の極性基に置換されることで、該表面が親水化される (即ち水との接触角が約 50° になる) ことに起因するものと推察される。そして、こうして親水化された第 1 基材用原反シート 20 即ち第 1 基材の大気圧プラズマ処理面に、セルロース系繊維を主体とする繊維集合体である第 2 基材用原反シート即ち第 2 基材を重ね合わせて加熱加圧することで、第 1 基材の大気圧プラズマ処理面に存するケトンや水酸基等の極性基と、第 2 基材の表面に本来的に存する水酸基等の極性基とが、脱水縮合反応等により化学的に結合、あるいは水素結合により物理的に結合し、その結果として、第 1 基材と第 2 基材との「直接接合」がなされると推察される。

#### 【0028】

大気圧プラズマ処理には、図 1 に示す如きリモート式のプラズマ処理の他に、処理対象

物を放電空間（即ち一对の電極間）に配置して処理を行なういわゆるダイレクト式があり、本発明では何れの方法も利用できる。リモート式プラズマ処理は、プラズマ生成領域（放電空間）と処理対象物処理領域とが分離されているため、ダイレクト式プラズマ処理のように、放電空間に存する電子が処理対象物に衝突することがなく、処理対象物が放電損傷や熱損傷等の電界ダメージを受けないという利点を有する。また、リモート式プラズマ処理は、図1に示す如く、処理対象物に対して連続的に処理を施すことが可能であるため、バッチ式の処理方法に比して、製造効率が高いという利点も有している。以上の点から、本発明に係る大気圧プラズマ処理としては、リモート式プラズマ処理が好ましい。

#### 【0029】

本実施態様の大気圧プラズマ処理工程においては、搬送コンベア19が具備する図示しない吸引手段によって、搬送中の第1基材用原反シート20（即ち処理対象物）の他面側、即ち大気圧プラズマGが吹き付けられる面とは反対側から第1基材用原反シート20の吸引を実施する。斯かる吸引の主たる目的は、処理対象物である第1基材用原反シート20の固定であり、斯かる吸引により、第1基材用原反シート20が搬送コンベア19に固定され、例えば第1基材用原反シート20の搬送時のめくれや蛇行が防止され、それによって大気圧プラズマGによる第1基材用原反シート20の改質効率が向上し、第2基材との直接接合の実現がより一層確実なものとなり得る。第1基材用原反シート20の吸引は、少なくとも、第1基材用原反シート20にプラズマGを吹き付ける時点の前後にわたって実施することが好ましく、つまり、大気圧プラズマGの吹き出し口17から搬送方向MD及びそれとは逆方向それぞれに所定距離離間した位置にわたって実施することが好ましい。第1基材用原反シート20を吸引するための手段としては、各種のシートを吸引可能な公知の吸引手段を用いることができる。

#### 【0030】

また、本実施態様においては、図1に示すように、第1基材用原反シート20（即ち処理対象物）に大気圧プラズマを接触させる前に、加熱手段18を用いて第1基材用原反シート20を加熱する。本実施態様における加熱手段18は熱風（いわゆる加熱エアー）の吹き付け装置であり、大気圧プラズマGの吹き出し口17よりも搬送方向MDの上流側にて、第1基材用原反シート20における大気圧プラズマGが吹き付けられる面（即ち大気圧プラズマ処理面）に対向配置されており、該大気圧プラズマ処理面に熱風を直接吹き付けてこれを加熱するようになされている。斯かる第1基材用原反シート20の加熱処理により、その後の大気圧プラズマ吹き付けによる第1基材用原反シート20の改質効率が向上し、第2基材用原反シート（又は第2基材）との直接接合の実現がより一層確実なものとなり得る。尚、第1基材用原反シート20の加熱方法は、図1に示す如き、大気圧プラズマ処理手段と加熱手段（即ち熱風吹き付け装置）とが一体となった装置を用いた形態での熱風の吹き付けに制限されず、例えば、大気圧プラズマ処理手段とこれとは別体の乾燥機とを用い、大気圧プラズマ接触前に第1基材用原反シート20を乾燥機に搬送して乾燥機中での熱風の吹き付けを行うこともできる。

#### 【0031】

斯かる大気圧プラズマ接触前の第1基材用原反シート20の加熱温度は、加熱処理による改質効果をより一層確実に奏させるようにする観点から、例えば搬送速度25m/minの場合、第1基材用原反シート20に含まれる熱可塑性樹脂のガラス転移温度プラス70以上で且つ該熱可塑性樹脂の融点プラス50未満とすることが好ましい。尚、ここでいう「第1基材用原反シートの加熱温度」とは、加熱されている第1基材用原反シート20自体の温度（いわゆる品温）ではなく、加熱手段自体あるいは加熱手段による加熱設定温度を意味し、例えば加熱手段が図1に示す如き熱風の場合は、第1基材用原反シート20の表面（即ち大気圧プラズマ処理予定面）位置での熱風の温度を意味する。また、第1基材用原反シート20にガラス転移温度の異なる複数種の熱可塑性樹脂が含有されている場合における、前記「第1基材用原反シートに含まれる熱可塑性樹脂」は、芯鞘繊維が配合されている場合にはその鞘成分の樹脂とし、複数種類の繊維が配合されている場合には、第1基材用原反シート20における配合割合の質量%で最も割合の大きい樹脂を意味

10

20

30

40

50

する。前記融点についてもガラス転移温度と同様に考えることができる。第1基材用原反シート20の加熱温度をそれに含まれる熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上とする理由は、主として、第2基材用原反シート（又は第2基材）との密着性を向上させるためであり、また、該加熱温度を該熱可塑性樹脂の融点プラス50未満とする理由は、第1基材用原反シート20の形状を保持するためである。

#### 【0032】

本発明者らの知見によれば、第1基材用原反シート20に対する大気圧プラズマの接触回数（即ちプラズマ処理回数）が多いほど、第1基材用原反シート20の表面改質効果が高まり、第2基材用原反シート（又は第2基材）との直接接合がより強力なものとなり得る。従って、例えば図1に示す如く、第1基材用原反シート20の一面に大気圧プラズマGを吹き付けた後、再度、第1基材用原反シート20の一面に対して同様の方法で大気圧プラズマGを吹き付けることで、第1基材用原反シート20の一面に対して合計2回の大気圧プラズマ処理を行っても良い。第1基材用原反シート20の一面のプラズマ処理回数は3回以上でも良い。つまり、本発明の積層体の製造方法には、第1基材用原反シートの片面（即ち第2基材用原反シートとの接合予定面）に対し大気圧プラズマを1回以上接触させる態様が含まれる。尚、第1基材用原反シート20の両面それぞれに大気圧プラズマを1回以上接触させても良い。

10

#### 【0033】

一方、第2基材用原反シートについては、その表面に本来的に水酸基等の極性基を有している表面改質を必要としないため、大気圧プラズマ処理を施さなくても良く、第2基材用原反シートはそのまま第2基材として使用できる。但し、第2基材用原反シートに対しても第1基材用原反シートと同様に大気圧プラズマ処理を施すことによって、第1基材と第2基材との直接接合がより強固なものとなり得る等、好ましい結果が得られる可能性はある。本発明の積層体の製造方法には、第2基材用原反シートには大気圧プラズマ処理を施さないか、又は第2基材用原反シートにおける第1基材との対向面に大気圧プラズマを1回以上接触させる態様が含まれ、また、第2基材用原反シートの両面それぞれに大気圧プラズマを1回以上接触させても良い。

20

#### 【0034】

本発明の積層体の製造方法においては、前述した大気圧プラズマ処理が施された第1基材用原反シート20即ち第1基材の片面に第2基材用原反シート（又は第2基材）を重ね合わせて重ね合わせ体を得、該重ね合わせ体を加熱加圧して両シート即ち両基材を一体化する（即ち一体化工程）。前記大気圧プラズマ処理工程のみを実施し、斯かる一体化工程を実施しない場合には、両基材の直接接合は困難であり、両工程が必須である。一体化工程は、公知の加熱加圧装置を用いて行うことができ、例えば、一對の加熱加圧ロール間に前記重ね合わせ体を通すことで行うことができる。また、別の手段として手動式熱プレス装置を用いて行うこともでき、この場合の加熱加圧条件は、積層体の用途等に応じて適宜設定可能であり、特に制限されないが、前記重ね合わせ体の加熱温度は、好ましくは80以上、さらに好ましくは90以上、そして、好ましくは120以下、さらに好ましくは110以下である。また、前記重ね合わせ体にかかる圧力は、好ましくは0.1MPa以上、さらに好ましくは5MPa以上、そして、好ましくは30MPa以下、さらに好ましくは25MPa以下である。前記重ね合わせ体の加熱温度、圧力が低すぎると、第1基材と第2基材との直接接合が困難になるおそれがあり、前記重ね合わせ体の加熱温度、圧力が高すぎると、望ましくない第1基材の融解あるいは風合いの著しい変化につながるおそれがある。前記手動式熱プレス装置は、相対向する一對の平板状の加熱加圧部材を備え、両部材間に載置された処理対象物（即ち前記重ね合わせ体）を両部材で圧縮しつつ加熱する装置である。

30

40

#### 【0035】

前述したように大気圧プラズマ処理及び加熱加圧処理を経て製造される本発明の積層体は、第1基材と第2基材とが接着剤無しで直接接合されているため、例えばホットメルト型接着剤の如き化学系接着剤を用いて製造された従来積層体に比して、柔軟で通気性に

50

優れ、且つ環境に対する負荷が低減されているという利点を有しつつも、実用上十分な接合強度を有している。本発明の積層体において直接接合している第1基材と第2基材との接合強度は、基材の種類等によって異なるため設定可能な範囲は広範囲にわたるが、通常、 $0.5 \sim 150 \text{ cN} / 10 \text{ mm}$ の範囲である。例えば、第1基材（又は第1基材用原反シート）が熱可塑性樹脂を主体とするフィルム、第2基材（又は第2基材用原反シート）がセルロース系繊維を主体とする紙である場合、両基材の接合強度は、好ましくは $1 \text{ cN} / 10 \text{ mm}$ 以上、さらに好ましくは $2 \text{ cN} / 10 \text{ mm}$ 以上である。また、第1基材（又は第1基材用原反シート）が熱可塑性樹脂を主体とする不織布、第2基材（又は第2基材用原反シート）がセルロース系繊維を主体とする紙である場合、両基材の接合強度は、好ましくは $1 \text{ cN} / 10 \text{ mm}$ 以上、さらに好ましくは $2 \text{ cN} / 10 \text{ mm}$ 以上である。接合強度の調整は、大気圧プラズマ処理及び/又は加熱加圧処理の条件を適宜調整することで実施可能である。接合強度は下記方法により測定される。

#### 【0036】

<積層体の接合強度の測定方法>

JIS Z 0237:2009に規定する180°引きはがし（T型剥離）粘着力の測定法に準じて測定する。測定対象の積層体から幅100mm×長さ20mm以上の帯状物をサンプリングして試験片とする。20、65%RHの環境下にて、引張試験機（島津製作所製、オートグラフ（登録商標）AG-IS 100N）チャック間に試験片の長手方向両端部を挟み、その状態で剥離速度300mm/minで180°方向に引き剥がし（剥離長さ100mm）、剥離強度を測定する。測定結果を試験片の幅（単位はmm）で割って、10mm幅当り接合強度（単位はcN/10mm）とする。

#### 【0037】

本発明の積層体が有する積層構造は、少なくとも第1基材及び第2基材をそれぞれ1層有する二層構造であればよく、斯かる二層構造にさらに1層以上の第1基材及び/又は第2基材が積層された三層以上の積層構造であっても良い。例えば、1層の第1基材の両面それぞれに1層の第2基材が直接接合されてなる三層構造でも良く、斯かる三層構造の製造時には、三層構造の中間層となる第1基材用原反シートの両面それぞれに大気圧プラズマ処理を施すことが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は斯かる実施例に限定されるものではない。

#### 【0039】

#### 〔実施例1〕

第1基材用原反シートとして市販の低密度PEフィルム（商品名「ノバテック（登録商標）」、三菱化学（株）製、厚み $22 \mu\text{m}$ ）を用い、第2基材用原反シートとして坪量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ の天然セルロース繊維からなる紙を用いた。第2基材用原反シートとして用いた紙は、原料として針葉樹晒クラフトパルプ100%を用い、これをJIS P 8220:1998に従って離解した後、JIS P 8121:2012に従ってカナダ標準濾水度560mLになるまで叩解し、JIS P 8223:2005に従って湿式抄紙して製造した。

第1基材用原反シートの片面に対し、図1に示すリモート式プラズマ装置10と基本構成が同様の装置を用いて、大気圧プラズマ処理を施した（即ち大気圧プラズマ処理工程）。大気圧プラズマ処理工程における諸条件の詳細は下記の通りである。

次いで、大気圧プラズマ処理が施された第1基材用原反シート即ち第1基材の片面に第2基材用原反シート（又は第2基材）を重ね合わせ、その重ね合わせ体を加熱加圧して両シート（即ち基材）を一体化して、目的とする積層体を得た（即ち一体化工程）。一体化工程における諸条件の詳細は下記の通りである。

#### 【0040】

（プラズマ処理工程における諸条件）

10

20

30

40

50

- ・リモート式プラズマ装置：Tough Plasma（登録商標）FPE20（富士機械製造（株）製）
- ・プラズマ吹き出し口と第1基材用原反シート（即ち処理対象物）との距離：5 mm
- ・大気圧プラズマ処理時における第1基材用原反シート（即ち処理対象物）の搬送速度：25 m/min
- ・処理制御方法：二軸ロボット（（株）IAI製）で制御（ここではA4判にわたり処理）
- ・処理用ガスとして窒素（純度99.9%以上、酸素含有量0.1%以下）を用い、処理用ガスの流量を30 L/minとした。
- ・加熱エアを用い、大気圧プラズマ吹き付け前の処理対象物を加熱処理した。加熱エアには大気を用いた。加熱エアの流量20 L/min、加熱温度（即ち加熱エアの処理対象物の表面位置での温度）150 とした。
- ・大気圧プラズマ処理時に、処理対象物における大気圧プラズマが吹き付けられる面とは反対側から処理対象物の吸引を実施した。

10

## 【0041】

（一体化工程における諸条件）

- ・装置：東洋精機（株）製 Mini Test Press - 10
- ・重ね合わせ体の加熱温度：100
- ・重ね合わせ体への圧力：25 MPa
- ・加熱加圧時間：10秒間

## 【0042】

〔実施例2〕

第1基材用原反シートとして、市販の二軸延伸PETフィルム（商品名「テترون（登録商標）G2C」、帝人（株）製、厚み25 μm）を用いた以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

20

## 【0043】

〔実施例3〕

第2基材用原反シートとして、市販のコピー用紙（商品名「リサイクルカット判G80（型番G80A4W）、トッパン・フォームズ（株）製、古紙パルプ配合率70質量%、森林認証材パルプ配合率30質量%、坪量64 g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

30

## 【0044】

〔実施例4〕

第1基材用原反シートとして、実施例1で用いたPETフィルムと同じものを用いた以外は、実施例3と同様にして積層体を得た。

## 【0045】

〔実施例5〕

第1基材用原反シートとして、PETを芯部、PEを鞘部とする芯鞘型複合繊維から構成されるスパンボンド不織布（商品名「エルベス（登録商標）」（型番S20S0203WDO）、ユニチカ（株）製、坪量20 g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は、実施例1と同様にして積層体を得た。

40

## 【0046】

〔実施例6〕

第2基材として、実施例3で用いたコピー用紙と同じものを用いた以外は、実施例5と同様にして積層体を得た。

## 【0047】

〔実施例7〕

第2基材用原反シートとして、市販の板紙（商品名「色上質紙 超厚口黒」、北越紀州製紙（株）製、坪量204.5 g/m<sup>2</sup>）を用いた以外は、実施例5と同様にして積層体を得た。

## 【0048】

50

〔比較例 1 ~ 7〕

第 1 基材用原反シートに大気圧プラズマ処理を施さずに、第 1 基材用原反シートと第 2 基材用原反シートとの一体化工程を行った以外は、実施例 1 ~ 7 と同様にして積層体を得た。

【 0 0 4 9 】

〔評価試験〕

各実施例及び比較例の積層体について、前記方法により第 1 基材と第 2 基材との接合強度（即ち T 型剥離強度）を測定した。その結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 5 0 】

【表 1】

実施例							
	1	2	3	4	5	6	7
第1基材	低密度 PEフィルム	PEフィルム	低密度 PEフィルム	PEフィルム	スパンボンド 不織布	スパンボンド 不織布	スパンボンド 不織布
第2基材	天然セルロース 繊維100%紙	天然セルロース 繊維100%紙	市販コピー用紙	市販コピー用紙	天然セルロース 繊維100%紙	市販コピー用紙	市販板紙
大気圧プラズマ処理	第1基材に実施	第1基材に実施	第1基材に実施	第1基材に実施	第1基材に実施	第1基材に実施	第1基材に実施
第1基材の水に 対する接触角(°)	56	31	56	31	-	-	-
第1基材の濡れ張力 (mN/m)	-	-	-	-	58	58	58
接合強度(cN/10mm)	42.8	2.2	75.0	2.3	94.8	91.8	108.0
比較例							
	1	2	3	4	5	6	7
第1基材	低密度 PEフィルム	PEフィルム	低密度 PEフィルム	PEフィルム	スパンボンド 不織布	スパンボンド 不織布	スパンボンド 不織布
第2基材	天然セルロース 繊維100%紙	天然セルロース 繊維100%紙	市販コピー用紙	市販コピー用紙	天然セルロース 繊維100%紙	市販コピー用紙	市販板紙
大気圧プラズマ処理	実施せず	実施せず	実施せず	実施せず	実施せず	実施せず	実施せず
第1基材の水に 対する接触角(°)	88	68	88	68	-	-	-
第1基材の濡れ張力 (mN/m)	-	-	-	-	35	35	35
接合強度(cN/10mm)	0	0	0	0	0	0	0

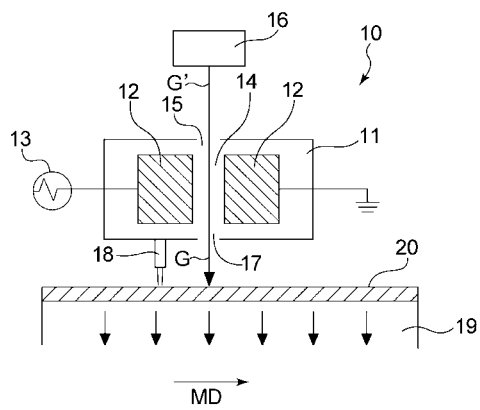
【符号の説明】

【0051】

- 10 リモートプラズマ装置
- 11 処理ヘッド
- 12 電極

- 1 3 電源
- 1 4 放電空間
- 1 5 処理用ガスの導入口
- 1 6 処理用ガスの供給源
- 1 7 ガス吹き出し口
- 1 8 加熱手段
- 1 9 搬送コンベア
- 2 0 第 1 基材用原反シート (即ち処理対象物)
- G ' 処理用ガス
- G 大気圧プラズマ

【 図 1 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**B 2 9 C 65/02 (2006.01)** B 2 9 C 65/02

(74)代理人 100155206

弁理士 成瀬 源一

(72)発明者 米内山 俊逸

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内

(72)発明者 植松 武彦

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内

(72)発明者 後藤 実

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内

(72)発明者 千葉 祥悟

栃木県芳賀郡市貝町赤羽 2 6 0 6 花王株式会社研究所内

Fターム(参考) 4F100 AJ04B AJ05A AJ06A AK01A AK03A AK06 AK41A AK42 BA02 DG06B  
 DG15A EH41 EH61 EJ17B EJ422 EJ611 GB15 JA05A JB04A JB05A  
 JB06A JB16A JD02 JK06 JK13 YY002 YY00A  
 4F211 AD32 AH54 AR02 AR06 TA13 TH06 TH24 TN01 TQ01 TQ10  
 4L055 AA02 AA11 AC06 AF09 AG58 AG82 AJ02 BE14 CH16 CH19  
 EA19 EA20 EA23 FA14 FA16